



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000040878 A

(43) Date of publication of application: 08.02.00

(51) Int. Cl.

H05K 3/46
H01B 1/16
H01F 41/04

(21) Application number: 10223593

(71) Applicant: TDK CORP

(22) Date of filing: 23.07.98

(72) Inventor: TSUYUKI HIROSHI

(54) METHOD OF FORMING FUNCTIONAL
MATERIAL PATTERN TO CERAMIC GREEN
SHEET, MANUFACTURE OF CIRCUIT BOARD,
AND MANUFACTURE OF MULTILAYER CIRCUIT
BOARD

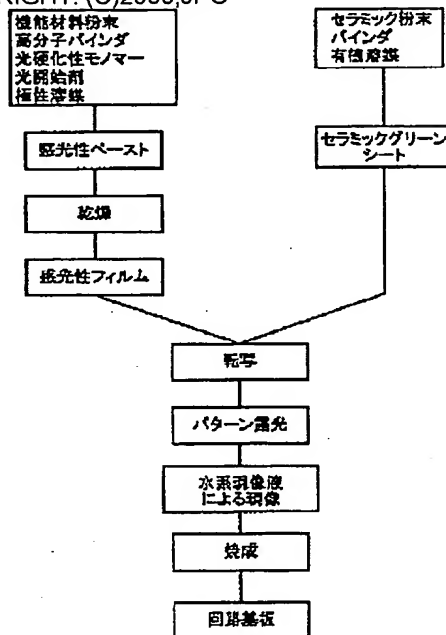
organic developer and a green sheet containing a binder
dissolvable in a polar solvent are combined.

COPYRIGHT: (C)2000 JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a functional material pattern high in pattern resolution on a ceramic green sheet, and a method of forming a circuit board having a fine circuit pattern, especially, a multilayer circuit board.

SOLUTION: This pattern formation method is provided with a transcription process which transcribes a photosensitive film containing functional material powder, a high polymer binder a photosetting monomer, and a photoinitiator and being capable of development in aqueous developer on the surface of a green sheet containing ceramic powder and a binder dissolvable in an organic solvent, an exposure process which performs the pattern exposure to the above photosensitive film, and a pattern development process which forms a pattern by performing the development of the above photosensitive film. Or, a photosensitive film developable in an



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-40878

(P2000-40878A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	E 5 E 0 6 2
			H 5 E 3 4 6
			Q 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16	Z
H 0 1 F 41/04		H 0 1 F 41/04	C
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-223593

(22) 出願日 平成10年7月23日(1998.7.23)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 露木 博

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

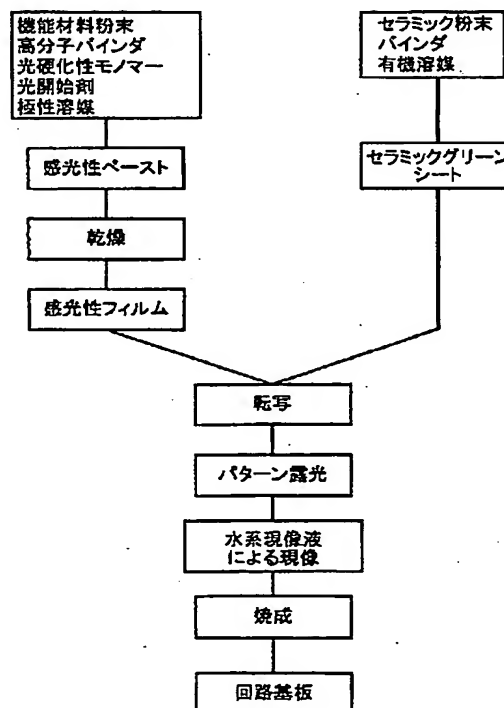
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法、回路基板の製造方法および多層回路基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セラミックグリーンシート上にパターン解像力の高い機能材料パターンを形成する方法と、微細な回路パターンを有する回路基板、特に多層回路基板を製造する方法とを提供する。

【解決手段】 機能材料粉末、高分子バインダ、光硬化性モノマーおよび光開始剤を含有し、水系現像液で現像可能な感光性フィルムを、セラミック粉末、および有機溶媒に溶解可能なバインダを含有するグリーンシートの表面に転写する転写工程と、転写された感光性フィルムに対しパターン露光を行う露光工程と、前記感光性フィルムの現像を行ってパターンを形成するパターン現像工程とを設ける。あるいは、有機系現像液で現像可能な感光性フィルムと、極性溶媒に溶解可能なバインダを含有するグリーンシートとを組み合わせる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 機能材料粉末、高分子バインダ、光硬化性モノマーおよび光開始剤を含有し、水系現像液で現像可能な感光性フィルムを、セラミック粉末、および有機溶媒に溶解するバインダを含有するグリーンシートの表面に転写する転写工程と、

転写された感光性フィルムに対しパターン露光を行う露光工程と、

前記感光性フィルムの現像を行ってパターンを形成するパターン現像工程とを有するセラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法。

【請求項2】 機能材料粉末、高分子バインダ、光硬化性モノマーおよび光開始剤を含有し、有機系現像液で現像可能な感光性フィルムを、セラミック粉末、および極性溶媒に溶解するバインダを含有するグリーンシートの表面に転写する転写工程と、

転写された感光性フィルムに対しパターン露光を行う露光工程と、

前記感光性フィルムの現像を行ってパターンを形成するパターン現像工程とを有するセラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法。

【請求項3】 前記機能材料粉末が、導電体、誘電体または磁性体である請求項1または2のセラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかの方法により機能材料パターンが形成されたセラミックグリーンシートを焼成する工程を有する回路基板の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかの方法により機能材料パターンが形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層した後、焼成する工程を有する多層回路基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電体等の機能材料を含有するパターンをセラミックグリーンシート上に形成する方法と、前記パターンが形成されたセラミックグリーンシートを用いて回路基板および多層回路基板を製造する方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】セラミック基板表面に導電体パターンを形成する方法としては、基板表面に導電体ペーストをスクリーン印刷する方法が一般的である。しかし、印刷法では、100 μ m程度より狭い線幅のパターンを形成することは困難である。

【0003】このような事情から、特開平5-67405号公報では、導電性金属粒子、アクリル系共重合体、光反応重合性化合物および光重合開始剤を含有する感光性導電ペーストを用いて導電体パターン形成を行うことが提案されている。この提案におけるパターン形成は、以下の手順で行われる。まず、焼結済みのセラミック基

板またはグリーンシート（未焼成のセラミック粉体をバインダ、可塑剤、溶媒などを用いてスラリー状にし、シート状に成形したもの）の表面に、感光性導電ペーストを塗布する。次いで、塗布膜面上をパターンマスクで覆った後、露光を行う。次いで、現像液に浸漬して未露光部を除去することにより、導電性金属粒子と有機共重合体からなるパターンを得る。

【0004】しかし、本発明者が、同公報に記載された方法に従い、セラミックグリーンシート上に印刷した導電体ペーストに対し、パターン露光および現像を行ったところ、微細なパターンを切れなく均一な線幅で形成することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、セラミックグリーンシート上にパターン解像力の高い機能材料パターンを形成する方法と、微細な回路パターンを有する回路基板、特に多層回路基板を製造する方法とを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（5）のいずれかの構成により達成される。

（1） 機能材料粉末、高分子バインダ、光硬化性モノマーおよび光開始剤を含有し、水系現像液で現像可能な感光性フィルムを、セラミック粉末、および有機溶媒に溶解するバインダを含有するグリーンシートの表面に転写する転写工程と、転写された感光性フィルムに対しパターン露光を行う露光工程と、前記感光性フィルムの現像を行ってパターンを形成するパターン現像工程とを有するセラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法。

（2） 機能材料粉末、高分子バインダ、光硬化性モノマーおよび光開始剤を含有し、有機系現像液で現像可能な感光性フィルムを、セラミック粉末、および極性溶媒に溶解するバインダを含有するグリーンシートの表面に転写する転写工程と、転写された感光性フィルムに対しパターン露光を行う露光工程と、前記感光性フィルムの現像を行ってパターンを形成するパターン現像工程とを有するセラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法。

（3） 前記機能材料粉末が、導電体、誘電体または磁性体である上記（1）または（2）のセラミックグリーンシートへの機能材料パターン形成方法。

（4） 上記（1）～（3）のいずれかの方法により機能材料パターンが形成されたセラミックグリーンシートを焼成する工程を有する回路基板の製造方法。

（5） 上記（1）～（3）のいずれかの方法により機能材料パターンが形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層した後、焼成する工程を有する多層回路基板の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者は、上記特開平5-67405号公報記載の実施例に準じて、焼成済みのセラミック基板の表面に、導電性粉末を含む感光性ペーストを印刷してパターン露光、現像および焼成を行った結果、微細なパターンが形成され得ることを確認した。しかし、基板と感光性ペーストとの同時焼成を行うために、焼成前の基板表面に、すなわち、セラミックグリーンシート表面に、感光性ペーストを印刷したところ、微細なパターンを欠陥なく形成することはできなかった。同時焼成が不可能であると、回路基板、特に多層回路基板においては、生産性が著しく低くなり、実用的とはいえない。

【0008】本発明者は、感光性ペーストに含まれる光硬化性モノマー、光開始剤、増感剤などの液体成分がセラミックグリーンシート中に吸収されてしまうことが、微細なパターンの形成を阻害する原因ではないかと考え、有機溶媒溶解性をもつバインダを含有する通常のセラミックグリーンシートに対し、水系現像液で現像可能な感光性ペースト、すなわち、ペースト中の各種成分が有機溶媒溶解性をもたない感光性ペーストを組み合わせ、再度実験を行った。しかし、この実験においても、高解像度のパターンを切れなく均一な線幅で形成することは不可能であった。

【0009】この結果から、本発明者は、光硬化性モノマー等の液体成分が、ペースト中に存在する溶媒と共にセラミックグリーンシート中に吸収されてしまうことが、微細なパターンの形成を阻害する主因であることを見いだした。

【0010】このような知見に基づいて、本発明では、感光性ペーストをセラミックグリーンシート表面に直接塗布せず、いったん、樹脂フィルム等の表面に塗布した後、感光性ペーストを乾燥させて溶媒の少なくとも一部を除去することにより、実質的に流動性のない感光性シートを得、この感光性シートをグリーンシート表面に転写する工程を設ける構成とした。これにより、感光性フィルム中の液体成分が溶媒と共にセラミックグリーンシートに吸収されることが抑制される。したがって、本発明では、セラミックグリーンシートと機能材料パターンとを同時に焼成する構成としても、微細な機能材料パターンを欠陥なく形成することが可能となる。

【0011】なお、導電体材料を含有し、かつ、水系溶媒溶解性を有するバインダ成分を含有する感光性ペーストは、例えば、特開平3-171690号公報などに記載されており、既に知られている。しかし、このような感光性ペーストを、グリーンシート上に塗布したときに生じる上記問題については、従来指摘されていない。

【0012】図1および図2に、本発明の製造方法の第1の態様における手順および第2の態様における手順をそれぞれ示す。第1の態様では、水系現像液で現像可能な感光性フィルムを作製し、かつ、セラミックグリーン

シートの作製に、有機溶媒を用いる。一方、第2の態様では、有機系現像液で現像可能な感光性フィルムを作製し、かつ、セラミックグリーンシートの作製に、水系やアルコール系などの極性溶媒を用いる。

【0013】以下、図1および図2に基づいて、本発明を詳細に説明する。

【0014】感光性ペースト

感光性ペーストは、機能材料粉末、高分子バインダ、光硬化性モノマー、光開始剤および溶媒を少なくとも含有し、さらに、必要に応じ、増感剤等の他の添加物を含有する。

【0015】機能材料粉末

本発明で用いる機能材料粉末は、回路基板において所定のパターンに形成される必要があるものであればよく、その機能自体は特に限定されない。すなわち、本発明では導電体粉末に限らず、誘電体、磁性体等からなる各種粉末のいずれであってもよい。

【0016】導電体粉末は、比較的低抵抗の導電路や、比較的高抵抗の抵抗体を構成するための材料であり、例えば、Au、Ag、Pt、Pdなどの貴金属およびこれらを含有する合金からなるもの、Cu、Ni、Mo、Wなどの卑金属およびこれらを含有する合金からなるものなどが挙げられる。また、このような金属粉末のほか、酸化物導電材料などの非金属導電材料の粉末などであってもよい。また、例えば、抵抗体として用いられるRuO₂/ガラス混合粉末などの複合材料を用いることもできる。機能材料粉末の平均粒径は特に限定されず、機能を発揮する上での必要性や、パターンの線幅、厚さなどの要求に応じて適宜決定すればよいが、例えば、線幅100μm以下の導電体パターンを形成するためには、平均粒径を好ましくは5μm以下、より好ましくは3μm以下とする。

【0017】高分子バインダ

高分子バインダ製造に用いるモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチ

レン、m-メチルスチレンなどが挙げられ、これらの少なくとも1種を重合することにより高分子バインダを製造すればよいが、特にこれらに限定されない。これらのうち少なくともメタクリル酸メチルを用いることによ

り、熱分解性の良好な共重合体を得ることができる。

【0018】本発明では、このようにして製造される高分子バイндаのうちから、第1の態様に適用可能なもの、すなわち水系現像液で現像可能なもの、または、第2の態様に適用可能なもの、すなわち有機系現像液で現像可能なものを、適宜選択すればよい。例えば、水系現像液で現像可能なものとしては、共重合体中に酸性モノマー（不飽和カルボン酸等）が含まれるものが挙げられ、そのうち、酸性モノマーの比率が比較的高いもの、例えば15重量%以上であるものが好ましい。一方、有機系現像液で現像可能なものとしては、上記酸性モノマーが含まれないものが好ましいが、機能材料粉末に対する濡れ性を確保するために上記酸性モノマーが含まれるものを選択してもよく、その場合でも有機系現像液による現像は可能である。ただし、上記酸性モノマーの比率は5重量%以下であることが好ましく、2重量%以下であることがより好ましい。

【0019】光硬化性モノマー

本発明で用いる光硬化性モノマーは、光反応性を有する炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物であり、例えば、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンチニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよび上記のアクリレートをメタクリレートに変えたもの、γ-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。本発明では、これらから、第1の態様に使用可能なもの、第2の態様に使用可能なものを、少なくとも1種選択すればよいが、特にこれらの具体例に限定はされない。

【0020】光硬化性モノマーが各態様に使用可能であるとは、第1に、それぞれの態様において使用する溶媒に溶解可能であり、第2に、それぞれの態様において使用する現像液で除去可能であり、第3に、溶媒乾燥後、すなわち感光性フィルムの状態において、他の成分（例えば、光開始剤、増感剤）との間で相溶性が成立することを意味する。なお、光硬化性モノマーは、現像液に溶解しなくてもよい。すなわち、溶解しなくても、他の化合物との相互作用などによって現像液で除去可能であればよい。これらの条件は、以下に説明する光開始剤および増感剤においても、同様に満足される必要がある。

【0021】光開始剤

光開始剤は、公知の各種化合物から選択すればよい。具体的には、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、β-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス（p-アジドベンジリデン）シクロヘキサノン、6-ビス（p-アジドベンジリデン）-4-メチルシクロヘキサノン、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-（o-メトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-（o-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-（o-ベンゾイル）オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-（o-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-（o-ベンゾイル）オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、また、ナフトレンスルホンクロライド、キノリンスルホンクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4'-アゾ

ビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ペンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性色素と、アスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤との組み合わせなどの少なくとも1種が挙げられる。本発明では、これらから、第1の態様に使用可能なもの、第2の態様に使用可能なものを、少なくとも1種選択すればよいが、特にこれらの具体例に限定はされない。

【0022】増感剤

必要に応じて添加される増感剤は、光感度を向上させる働きを示す。増感剤としては、例えば、2, 5-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリジ)、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、1-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられ、本発明では、これらから、第1の態様に使用可能なもの、第2の態様に使用可能なものを、少なくとも1種選択すればよいが、特にこれらの具体例に限定はされない。なお、増感剤の中には、光開始剤としても機能するものがある。

【0023】その他の添加物

感光性ペースト中には、熱的な安定性を向上させるための熱重合禁止剤や、酸化を防ぐための酸化防止剤などが含まれていてもよい。これらの具体例については、前記特開平5-67405号公報に記載されている。

【0024】溶媒

第1の態様における感光性ペーストには、極性溶媒を用いる。極性溶媒としては、水系溶媒およびアルコール系溶媒が好ましく、具体的には、水とアルコールとの混合溶媒やアルコールが好ましい。アルコールとしては、イ

ソプロピルアルコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテルの少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0025】一方、第2の態様では、高分子バインダ等の各種成分を溶解可能な有機溶媒を用いる。具体的には、アセトン、トルエン、酢酸ベンジルなどの通常の各種有機溶媒から適宜選択すればよい。

【0026】感光性ペースト中の構成比

感光性ペースト中における機能材料粉末の好ましい比率は、その種類に応じて適宜決定すればよいが、一般に、高分子バインダ、光硬化性モノマーおよび光開始剤の合計に対し、重量比で好ましくは1~20倍、より好ましくは2~10倍である。機能材料粉末が少なすぎると、その機能が十分に発揮されにくくなり、一方、機能材料粉末が多すぎると、微細なパターンを形成することが困難となる。

【0027】高分子バインダの比率は、光硬化性モノマーに対し、重量比で好ましくは0.1~10倍である。高分子バインダが少なすぎると、感光性ペーストから溶媒を除去した後に、すなわち、感光性フィルムとした後に、流動性や粘着性を示すようになり、パターン露光時にマスクへの粘着などの問題が生じてしまう。また、ペーストの粘度が低くなりすぎて、機能材料粉末のペースト中での分散の均一性が不十分となるおそれがある。一方、高分子バインダが多すぎると、未露光部の現像液への溶解性が不十分となる。

【0028】光開始剤の比率は、高分子バインダと光硬化性モノマーとの合計に対し、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは2~25重量%である。光開始剤が少なすぎると、光感度が不十分となる。一方、光開始剤が多すぎると、光架橋される成分が少なくなりすぎ、現像時に露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0029】増感剤を感光性ペーストに含有させる場合、その比率は、高分子バインダと光硬化性モノマーとの合計に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは0.5~15重量%である。増感剤が少なすぎると、光感度を向上させる効果が不十分となり、増感剤が多すぎると、光架橋される成分が少なくなりすぎ、現像時に露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0030】感光性ペースト中の溶媒量は特に限定されず、塗布手段に応じて適宜決定すればよい。

【0031】感光性フィルム

感光性フィルムは、樹脂フィルム等の基材上に、スクリーン印刷、バーコーター、ブレードコーターなどにより上記感光性ペーストを塗布して塗膜を形成し、これを乾燥させることにより得る。

【0032】塗膜の乾燥が不十分であると、感光性フィルムをセラミックグリーンシートに転写したとき、感光

性フィルム中の溶媒に溶解している成分がグリーンシートに吸収されてしまうので、微細なパターンを欠陥なく形成することが困難となる。したがって、塗膜の乾燥に際しては、このような問題が生じないように、感光性ペースト中の溶媒含有量などに応じて適切な乾燥条件を選択する必要がある。具体的には、感光性フィルムは実質的に流動性を示さない程度に乾燥させればよく、通常、高分子バインダに対する液体成分（光硬化性モノマー、溶媒等）の重量比が4以下、好ましくは2以下となる程度に乾燥させればよい。なお、感光性フィルム中の残留溶媒量の下限は特にない。この乾燥によっては除去されない光硬化性モノマーが可塑剤としての機能を示すので、感光性フィルム中に溶媒が実質的に残留しない状態でも、特に問題は生じない。

【0033】具体的な乾燥方法およびその条件は特に限定されないが、通常、80～150℃程度の環境に5～30分間程度おけばよい。

【0034】感光性フィルムの厚さは特に限定されず、目的とするパターンの線幅などに応じて適宜決定すればよいが、通常、5～50μmの範囲とする。

【0035】セラミックグリーンシート

本発明で用いるセラミックグリーンシートは、少なくともセラミック粉末とバインダと溶媒とを含有するセラミックペーストを、シート状に成形したものであり、従来の一般的なセラミックグリーンシートと同様である。

【0036】セラミック粉末としては、機能材料パターンと同時に焼成することが可能であれば特に限定されず、例えば、アルミナ、チタン酸バリウム等からなる誘電体粉末、マンガニ亜鉛フェライト等からなる磁性体粉末などが利用可能である。また、機能材料粉末に対し焼成温度が相対的に高い粉末を用いる場合、これを骨材とし、さらに、比較的低融点のガラスを含むガラスセラミックス粉末を用いることが好ましい。

【0037】第1の態様におけるセラミックペーストには、有機溶媒を用いる。この有機溶媒は、例えば感光性ペーストの説明において挙げたものなどから選択すればよい。一方、第2の態様では、極性溶媒を用いる。極性溶媒としては、前述した水系またはアルコール系の溶媒が好ましい。いずれの態様においても、セラミックペーストに用いるバインダに応じて適宜選択すればよい。

【0038】セラミックペーストに用いるバインダは、上記各溶媒に溶解可能なもの、例えば、第1の態様ではエチルセルロース、ポリビニルブチラルなどから選択すればよく、第2の態様ではポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などから選択すればよい。

【0039】セラミック粉末に対するバインダおよび溶媒の比率は特に限定されないが、通常、セラミック粉末に対しバインダは10～30重量%程度、溶媒は30～60重量%程度とすればよい。

【0040】また、ペースト中には、必要に応じて分散剤、可塑剤、焼結助剤などの添加物が含有されていてもよい。ペースト中におけるこれら添加物の総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0041】転写

転写工程では、前記感光性フィルムをセラミックグリーンシートに転写する。転写条件は特に限定されないが、通常、感光性フィルムを40～150℃まで加温し、1～10MPaの圧力で0.1～10分間程度加圧すればよい。

【0042】パターン露光

パターン露光は、通常の方法に従って行えばよい。すなわち、転写された感光性フィルムを、所定のパターンを有するフォトマスクで覆い、紫外線、電子線、X線等の活性光線により露光を行う。露光時の雰囲気は、光開始剤の種類に応じて適宜選択すればよい。例えば、開裂型の光開始剤を用いる場合には窒素雰囲気や真空中とすればよく、水素引き抜き型のものを用いる場合には空気中であっても問題はない。

【0043】現像

パターン露光後、現像を行う。第1の態様では水系現像液を用い、第2の態様では有機系現像液を用いる。

【0044】水系現像液としては、例えば、アルカリ水溶液が好ましい。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムの水溶液などの金属アルカリ水溶液を用いることもできるが、焼成の際にアルカリ成分が除去されやすいことから、有機アルカリ水溶液を用いることが好ましい。

【0045】有機アルカリ水溶液に用いる有機アルカリ化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを用いることができるが、特にこれらに限定されない。

【0046】アルカリ水溶液の濃度は、好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%である。濃度が低すぎると、未露光部が十分に除去されなくなり、濃度が高すぎると、金属導電材料等の機能材料に悪影響を与えやすくなる。なお、アルカリ水溶液で現像した場合、現像直後に水または酸の希薄溶液でリンスすることが好ましい。

【0047】有機系現像液は、感光性ペーストに含まれる高分子バインダが溶解可能で、かつセラミックグリーンシート中の水系バインダを溶解しない有機溶媒から選択すればよい。

【0048】焼成

現像によりパターンを形成した後、グリーンシートと機能材料パターンとを同時に脱脂し、さらに焼成を行う。なお、多層回路基板を製造する際には、機能材料パターンを形成したセラミックグリーンシートを少なくとも1

枚含む複数のセラミックグリーンシートを積層した後、脱脂および焼成を行う。

【0049】セラミックグリーンシートの積層は、通常が多層回路基板を製造する際と同様な条件で行えばよい。

【0050】焼成条件は、機能材料粉末の種類によっても異なるが、焼成温度は一般に800～1300℃程度、焼成時間は一般に0.05～5時間程度とする。また、焼成雰囲気は、機能材料粉末の種類に応じ、酸化性雰囲気、還元性雰囲気等から適宜選択すればよい。

【0051】回路基板

本発明は、使用する機能材料粉末の種類に応じて、種々の回路基板への適用が可能である。例えば、機能材料粉末として導電体（抵抗体を含む）を用いる場合には、高密度配線基板、高周波LCモジュール（フィルタ）、抵抗内蔵チップサイズパッケージ、LCRモジュールなどに適用できる。

【0052】

【実施例】実施例1

セラミックグリーンシートの作製

下記組成のセラミックペーストを調製し、この塗料を厚さ75μmのポリエステルフィルム上にドクターブレード法により塗布して、厚さ240μmのセラミックグリーンシートを作製した。

【0053】セラミックペースト

α-アルミナ粉末40重量部、
アルカリ土類金属含有ホウケイ酸アルミナガラス60重量部、
バインダ（アクリルエステル系）15重量部、
溶媒（トルエンおよびアルコール）40重量部、
可塑剤（フタル酸エステル）5重量部

【0054】感光性フィルムの作製

下記組成の感光性ペーストを3本ロールミルを用いて調製し、このペーストを厚さ75μmのポリエステルフィルムの全面にスクリーン印刷により塗布した後、120℃で15分間乾燥して、厚さ12μmの感光性フィルムを得た。この感光性フィルム中において、銀粉末に対する残留溶媒量は2重量%以下であったので、高分子バインダに対する液体成分の重量比は、2以下となる。なお、本実施例で用いた光開始剤は固形成分であり、増感剤は液体成分である。

【0055】感光性ペースト

銀粉末（平均粒径1μmの球状体）120重量部、
水溶性高分子バインダ溶液26.5重量部、
光硬化性モノマー（EO変性（n=3）トリメチロールプロパントリアクリレート）9.5重量部、
光開始剤（2,4-ジエチルチオキサントン）0.95重量部、
増感剤（p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル）0.95重量部

【0056】上記水溶性高分子バインダ溶液は、以下の手順で製造した。

メチルメタクリレート35重量部、
2-ヒドロキシエチルメタクリレート5重量部、
メタクリル酸10重量部、
アゾビスイソブチルニトリル（重合開始剤）1重量部、
トリエチレングリコールモノエチルエーテル（溶媒）65重量部

を調合し、ガラス製反応容器中で70℃にて30分間反応させた後、135℃で15分間加熱してアゾビスイソブチルニトリルを失活させ、水溶性高分子バインダ溶液を得た。なお、この水溶性高分子バインダ溶液の不揮発分は43%であった。

【0057】感光性フィルムのセラミックグリーンシートへの転写

上記セラミックグリーンシート表面に、上記感光性フィルムを転写した。転写時の圧力は5MPa、加圧時間は1分間、温度は50℃とした。

【0058】パターン露光

転写された感光性フィルム上に、厚さ15μmのポリフッ化ビニリデンフィルムを介してガラス製のフォトマスクを密着させ、UV照射装置（ニコン製UV200）により1分間露光した。照射量は、1watt/cm²とした。

【0059】現像

露光済みのセラミックグリーンシートを、25℃の1%トリエタノールアミン水溶液に浸漬して75秒間揺動させることにより現像を行った。次いで、純水で洗浄した後、120℃で10分間乾燥した。

【0060】パターン解像性の評価

現像後に、パターン解像性を評価したところ、30μm Line & Spaceのパターンが欠陥なく形成されていた。現像後のセラミックグリーンシート表面の金属顕微鏡写真を、図3に示す。

【0061】積層、焼成

導電体パターンを形成した上記セラミックグリーンシートと他のセラミックグリーンシートとを積層して、50℃にて70MPaの圧力で10分間圧着した。次いで、ピーク温度900℃で脱脂、焼成し、回路基板を得た。この回路基板には、微細な導電体パターンが欠陥なく形成されていた。この導電体パターンの抵抗率を測定したところ、2.2μΩ・cmであった。

【0062】実施例2

セラミックグリーンシート表面に形成する導電体パターンを20μm Line & 30μm Spaceとしたほかは実施例1と同様にして、回路基板を作製した。この回路基板の金属顕微鏡写真を、図4に示す。図4では、微細な導電体パターンが欠陥なく形成されていることが明瞭にわかる。

【0063】実施例3

実施例1と同様にして、10μm Line & 30μm Space

の導電体パターンをセラミックグリーンシート表面に形成した。この導電体パターンの金属顕微鏡写真を、図5に示す。図5から、極めて微細なパターンが欠陥なく形成されていることがわかる。

【0064】セラミックグリーンシートとこの導電体パターンとを、実施例1と同様に同時焼成したところ、微細で欠陥のない導電体パターンを有する回路基板が得られた。

【0065】

【発明の効果】本発明では、セラミックグリーンシート上に感光性ペーストを直接塗布せず、実質的に流動性をもたない感光性シートをいったん作製し、これをセラミックグリーンシートに転写する工程を設けるため、セラミックグリーンシート上にパターン解像力の高い機能材料パターンを形成することができる。したがって、微細な回路パターンを有する単層または多層の回路基板

を、同時焼成法により製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の態様を説明するためのフローチャートである。

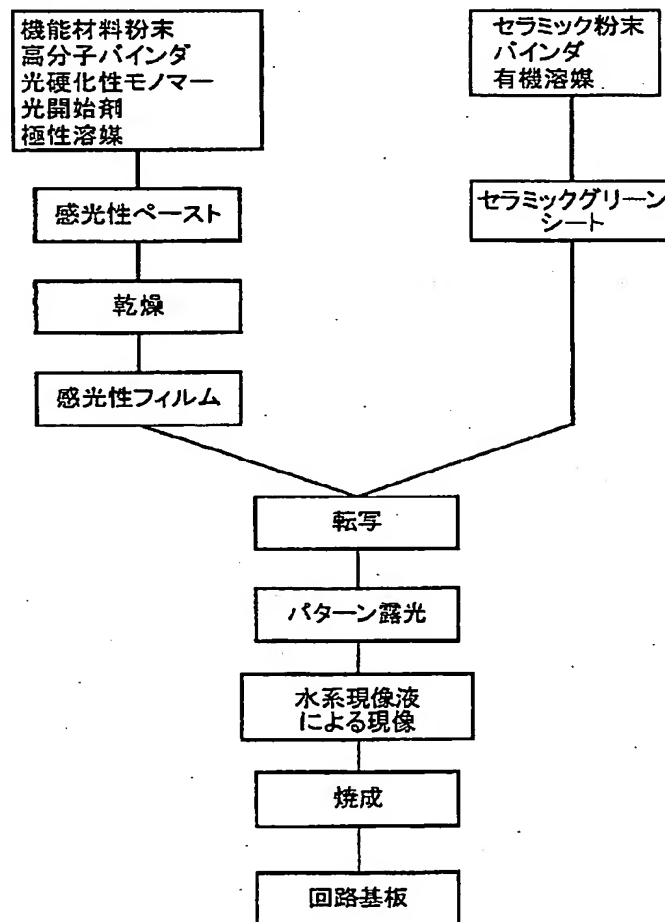
【図2】本発明の第2の態様を説明するためのフローチャートである。

【図3】基板上に形成された微細なパターンを示す図面代用写真であって、セラミックグリーンシート表面に形成された導電体パターンの金属顕微鏡写真である。

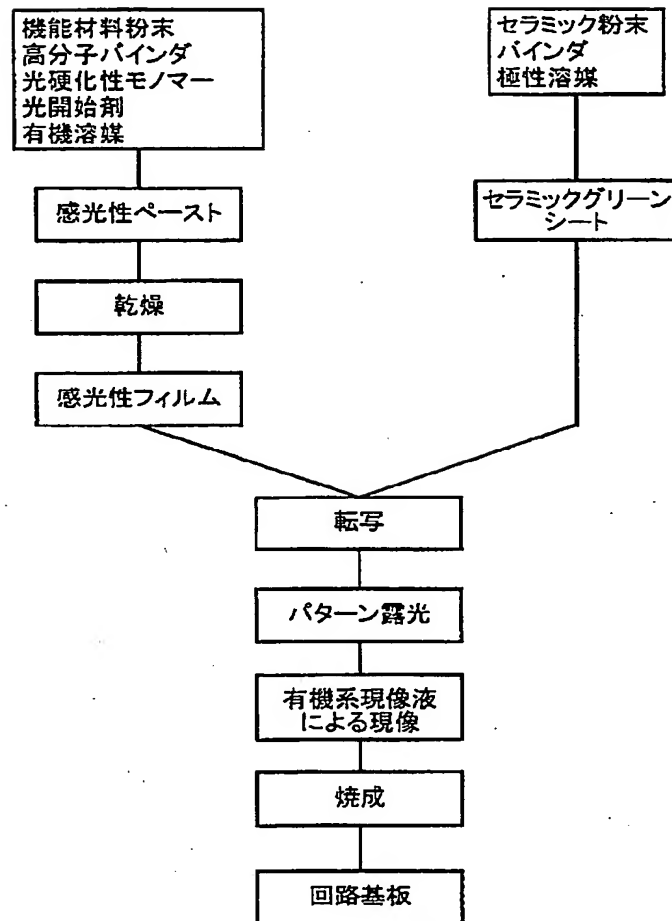
【図4】基板上に形成された微細なパターンを示す図面代用写真であって、回路基板表面に形成された導電体パターンの金属顕微鏡写真である。

【図5】基板上に形成された微細なパターンを示す図面代用写真であって、セラミックグリーンシート表面に形成された導電体パターンの金属顕微鏡写真である。

【図1】

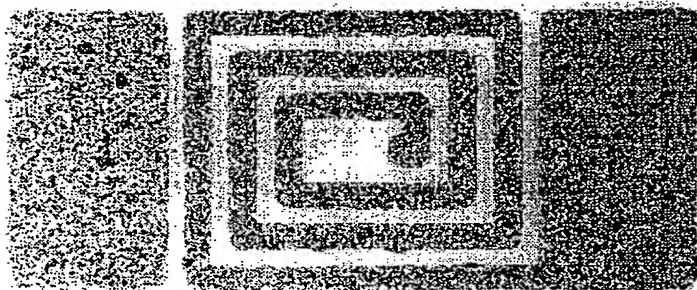


【図 2】



【図 3】

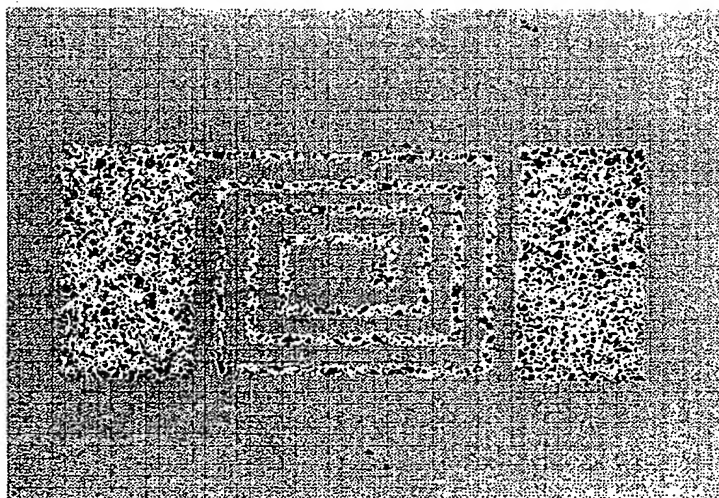
図面代用写真



—
100 μ m

【図 4】

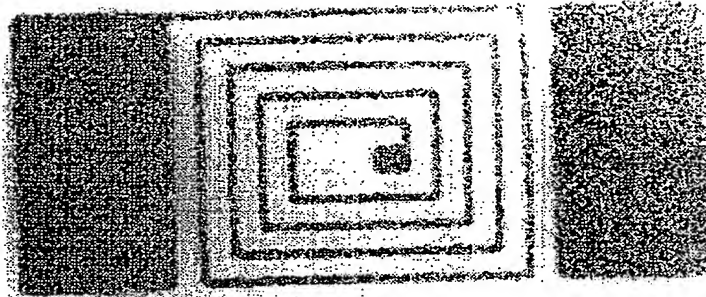
図面代用写真



—
100 μ m

【図5】

図面代用写真



100 μ m

フロントページの続き

F ターム(参考) 5E062 DD01
5E346 AA32 AA37 CC02 CC17 CC18
CC25 CC32 CC35 CC36 CC37
CC38 CC39 DD09 DD42 EE22
EE27 EE29 EE33 GG04 GG18
HH26
5G301 DA03 DA05 DA06 DA10 DA11
DA12 DA14 DA42 DD01